

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-317451

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/24			F 0 1 N 3/24	F
3/10			3/10	A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-138290

(22) 出願日 平成8年(1996)5月31日

(71) 出願人 000005463

日野自動車工業株式会社

東京都日野市日野台3丁目1番地1

(72) 発明者 細谷 満

東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野

自動車工業株式会社日野工場内

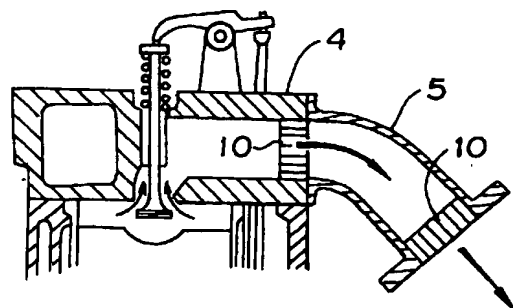
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 広い排ガス温度域におけるHC及びパティキュレートの排出の効果的な抑制。

【解決手段】 シリンダーヘッドの排気口7及び／又は排気マニホールド8に、金属基体10にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設けたことを特徴とする。金属基体は、好ましくは、ステンレス鋼からなるものであり、セラミックスは、好ましくは、アルミナ、ジルコニア又はチタニアを含むものである。セラミックスは金属基体に、酸化珪素又はアルミナゾルのバインダーを介して被覆固着されたものであるのが好ましい。金属基体としては、波形材が基材に溶接接合点を介して固着されているハニカム状基体を利用できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダーヘッドの排気口及び／又は排気マニホールドに、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設けたことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項2】 前記金属基体は、ステンレス鋼からなるものであることを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項3】 前記セラミックスは、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、ジルコニア ( $Zr_2O_3$ ) 又はチタニア ( $TiO_2$ ) を含むものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の装置。

【請求項4】 前記セラミックスは前記金属基体に、シリカゾル ( $SiO_2$ ) 又はアルミナゾル ( $Al_2O_3$ ) のバインダーを介して被覆固着されたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の装置。

【請求項5】 前記貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀又はイリジウムであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関からの排ガスの浄化装置に関する。より詳細には、本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガス中のHC（炭化水素）を含むパティキュレートの浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車の特にディーゼルエンジンからの排ガスに含まれる有害成分のうち、SOF（燃料及び潤滑油が未燃焼又は熱による分解や重合をした成分のうち有機溶媒に可溶性成分）、燃料中の硫黄分の一部が酸化して生ずる粒子状の $SO_3$ が排気ガス中の水分と反応して生ずる硫酸ミストと煤の混合物を、パティキュレートと呼んでいる。これらパティキュレートはディーゼルエンジンからの排出の抑制が望まれており、パティキュレートのうち、特にSOF分は、貴金属の酸化触媒を使用した場合でも排ガスが $250^\circ C$ を越える温度でなければ除去され難いため、エンジンの始動直後等排ガスの温度が低いときも如何にしてHCの大気中への排出を抑制するかが長年の課題となっている。

【0003】 その解決手段の一つとして、特開平2-135126号公報において、排気系に三元触媒を設け、その上流側にゼオライトをコートしたモノリス担体の一部に1種類以上の酸化触媒を担持したHC吸着材を設けたコールドHC（排ガス温度が低いときのHC）吸着除去システムが提案されている。このシステムは、HC吸着材が有する低温度域（約 $170^\circ C$ 以下）にHCを吸着し一定温度以上でHCを離脱するという性質を利用して、コールドHCをHC吸着材に吸着させておき、排ガス温度が一定以上になったときにHCを離脱させ、三元触媒が活性化したときには三元触媒で、三元触媒の活性化前にはゼオライトに担持させた酸化触媒でHCを浄化

・除去することを意図したものであるが、酸化触媒の酸化力が弱いと、三元触媒が活性化しない低温度域（約 $250 \sim 300^\circ C$ ）においては未だ満足できる程度にはHCを浄化することができなかった。しかしながら、一方で、酸化力の強い酸化触媒を使用すると、それが活性温度以上になると、 $SO_3$ や硫酸ミストの生成を促進し、結果として有意的な量の白煙を大気中に排出してしまうという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 それ故、本発明は、広い温度域にわたって、白煙（パティキュレート）の排出量を低減しつつ、HCを効果的に除去できる排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明の発明者は、エンジンの燃焼室内での燃焼の燃焼直後に生成した排ガスが出るシリンダーヘッドの排気口及び／又は排気マニホールドに、酸化触媒を設けることにより、白煙（パティキュレート）の排出量を低減しつつ、広い温度域にわたってHCを効果的に除去できることを見だし、本発明の排ガス浄化装置を完成させた。すなわち、本発明の排ガス浄化装置は、シリンダーヘッドの排気口及び／又は排気マニホールドに、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設けることを特徴とするものである。エンジンの燃焼室内での燃焼の燃焼直後に生成した排ガスが出るシリンダーヘッドの排気口や排気マニホールドに酸化触媒を設けた場合には、排ガス温度が冷却されないうちに、メタルタイプの酸化触媒が加熱、昇温され、酸化触媒が、（ $300^\circ C$ 以下の）低温度域においても満足できる触媒性能を発揮し得たものと考えられる。

【0006】 前記金属基体は、 $13Cr-2Si$ 等のステンレス鋼からなるものを用いるのが好ましい。前記セラミックスは、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、ジルコニア ( $Zr_2O_3$ ) 又はチタニア ( $TiO_2$ ) を含むものを用いるのが好ましい。前記セラミックスは前記金属基体に、酸化珪素 ( $SiO_2$ ) 又はアルミナゾル ( $Al_2O_3$ ) のバインダーを介して被覆固着されたものを用いるのが好ましい。前記貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀又はイリジウムを用いるのが好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 図1は、本発明の実施の一つの形態である、シリンダーヘッドの排気口に、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設け、且つ、排気マニホールドに、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設けた例を示す。この例では、ハニカム状の金属触媒10が、排気バルブ4の下流側と排気マニホールド5の下流側に嵌挿されている。因に、

この実施の形態は、ディーゼルエンジンからの排気系を想定したものであるが、HCはガソリンエンジンからもディーゼルエンジンと同様な過程で発生するので、本発明の排ガス浄化装置はガソリンエンジンからの排気系にも適用できることは言うまでもない。金属基体10は、図示のように、その長手方向の末端部の一方が、排気バルブ4や排気マニホールド5の下流側末端部とほぼ合致するように、配設するのが好ましい。これは、排圧を高めないのである。また、金属基体10は、排ガスの流れ方向に沿って、長さが2~7cmが好ましい。これ以上長いと、シリンダヘッドが排気マニホールド内に納まらないからである。

【0008】金属基体10がハニカム状であり、この金属基体10が円筒体（図示せず）に嵌挿する場合には、図2に示すように、波形材2を基材1に接触させたものを、図3に示すように、ロール状に曲げながら重ね合わせて円筒体に嵌挿させ、その後、フラックスを用いて、溶接接合点6で基材1と波形材2とが固着される。なお、金属基体10は、球体、ペレット等の立体的な構造体であってその上に担体と活性成分とからなる触媒成分を支持できるものを筒体内に包含してなる構成のものでもよい。

【0009】金属基体10は、角型筒体1と波形材2の両方とも、熱及び腐食に強いステンレス鋼を用いて作製するのが好ましい。波形材2は、厚さが20~100 $\mu$ mのものを使用するのが好ましい。

【0010】金属基体10上（即ち、角型筒体1上及び波形材2上）には、担体としてのセラミックスが被覆され（図示されず）、更にその上には、触媒の活性成分（図示されず）が担持されている。

【0011】セラミックスとして好ましいものは、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、ジルコニア（ $Zr_2O_3$ ）又はチタニア（ $TiO_2$ ）を含むものであるが、更に、補助成分として、マグネシア（ $MgO$ ）、シリカ（ $SiO_2$ ）等の耐熱性セラミックスもセラミックス全量に対して最大30重量%まで添加できる。セラミックスとしては、粒度が1~100 $\mu$ mでBETが5~300 $m^2/g$ 程度のものを使用するのが好ましい。担体の厚さは、1~500 $\mu$ mが好ましい。厚さの増大と共に触媒活性も向上するが、500 $\mu$ mを越えると最深部が反応ガスと接触し難くなり、触媒機能を有効に発揮し得ないので、上記範

ジニトロジアンミン白金  
塩化白金酸  
硝酸ロジウム  
塩化ルテニウム  
硝酸銀  
塩化イリジウム

また、金属の塩又は複塩の濃度は、1~50g/Lが好ましい。水溶液を20℃程度に保持し、0.5~10時間にわたって、浸漬させるのが好ましい。乾燥は、大気

\* 囲を好ましい範囲とした。セラミックスは、金属基体に、シリカゾル（ $SiO_2$ ）又はアルミナゾル（ $Al_2O_3$ ）のバインダーを介して強固に被覆固着されるのが好ましい。アルミナゾルはアルミナコロイド粒子の粒径が10~1000Åのものが好ましい。金属基体にセラミックスを被覆するには、例えば、セラミックスの粉末とバインダーと水とを合わせてスラリーとし、それに金属基体を浸漬し又はそれを金属基体にウオッシュコートし、乾燥しそして焼成する手法が利用できる。この場合、セラミックスとバインダーと水との割合は、重量比で、セラミックス：バインダー：水=80：20：80~90：10：120の割合で混合するのが好ましい。乾燥は、大気中、3~10時間にわたって、80~150℃で実施するのが好ましい。焼成は、大気中、2~5時間にわたって、500~700℃で実施するのが好ましい。

【0012】担体に担持される活性成分は、酸化触媒としての機能を発揮しうる貴金属元素であればいずれのものでもよいが、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀又はイリジウムを用いるのが好ましい。貴金属は、酸系、硫黄に被毒され難く、酸系を活性化し酸化能力に優れているからである。更に、ランタン、イットリウム、セリウム、サマリウム、プレセオジムなどの希土類元素やコバルト、ニッケル、鉄などの遷移金属元素やマグネシウム、バリウム、ナトリウム、ストロンチウム等のアルカリ土類元素も、助触媒として、活性成分100重量部当たり20重量部まで含ませてもよい。貴金属元素は錯塩形態で担持されてもよいが、水溶液状態で担持されるのが好ましい。活性成分の担持率は、0.1~20重量%であるのが好ましい。なお、上限は、それを越えても活性成分の増大に見合うだけの触媒機能の増大が期待できないことから設けられたものに過ぎないので、必要に応じて、その上限を越えることは勿論可能である。活性成分を担持させるには、例えば、貴金属錯塩を水で溶かしてなる貴金属塩又は複塩の水溶液にセラミックスが被覆されてなる金属基体を浸漬し、セラミックス担体の細孔に水溶液を十分に浸透させた後に金属基体を引き上げ、乾燥しそして焼成する手法が利用できる。この場合、貴金属の塩又は複塩としては、以下のいずれかの化合物を使用するのが好ましい：

$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$   
 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$   
 $(Rh(NO)_3)_3$   
 $RuCl_3$   
 $AgNO_3$   
 $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$

中、3~10時間にわたって、80~150℃で実施するのが好ましい。焼成は、2~5時間にわたって、500~700℃で実施するのが好ましい。なお、焼成雰囲気

気は大気中のような酸化雰囲気でも水素を窒素ガスなどの不活性ガスに含有せしめたような還元雰囲気でもよい。

【0013】

【実施例】

(排ガス浄化触媒装置の作製)

実施例

図2に示す構成のハニカム状の金属基体10を作製した。角型筒体1と波形材2の両方とも、13Cr-3Siステンレス鋼を用いた。角型筒体1の厚さは2mmであり、排ガスの流れ方向に対応する長さは30mmであり、波形材2の厚さは50μmであった。波形材2と波形材2との間及び波形材2と角型筒体1の間は、溶接接合点で6で接合されている。金属基体10上には、アルミナが被覆されている。被覆は、アルミナ粉末とアルミナゾルのバインダーと水とを、重量比で、アルミナ粉末：アルミナゾル：水=90：10：100で配合・混合してスラリーを得、常温に保持しながら、そのスラリー中に金属基体10を浸漬し、引き上げ、大気中80℃で5時間にわたって乾燥し、更に大気中600℃で3時間にわたって焼成することにより行った。アルミナ上には、活性成分として白金を担持した。担持は、ジニトロジアミノ白金(Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を水に溶解してなる白金の濃度が50g/Lの水溶液を20℃に保ちながら、セラミックスを被覆してなる金属基体をその水溶液に2時間にわたって浸漬し、引き上げて、大気中100℃で10時間にわたって乾燥し、その後、大気中600℃で5時間にわたって焼成することにより行った。白金の担持量は、100g/Lであった。

【0014】得られた触媒成分を担持してなる金属基体10を、図1のように、シリンダーヘッドの排気バルブと排気マニホールドに、嵌挿した。

【0015】比較例

排ガスの下流側の排気路の途中に、コーディエライト製モノリス担体にゼオライトを被覆したHC吸着材を配設し、更にその下流側に白金(Pt)を活性成分とし活性アルミナを担体とするペレット状触媒を配設した。白金の担持率は実施例と同じにした。なお、実施例と異なり、シリンダーヘッドの排気バルブにも排気マニホールドにも酸化触媒は配設しなかった。

【0016】試験条件

上記の実施例の装置と比較例の装置とを、HCの浄化性能を比較するために、それぞれ、固定床流通式反応装置に取り付け、ディーゼルエンジンからの排ガスを想定した以下の条件で、試験して、HC(炭化水素)の低減率と排ガス中の白煙濃度を測定した：排気量：4リットルのNAエンジン

使用燃焼：JIS 0.2% S

回転数：1000rpm

負荷：1/8~4/8負荷

なお、排ガスの温度は、触媒入口において測定された温度である。

【0017】試験結果

図4は、HC(炭化水素)の低減率を示したものである。図4から明らかなように、排ガスの温度が300℃以下の低温域であっても、実施例の装置は比較例の装置に比べて有意的に高いHC低減率を示した。

【0018】図5は、定常運転下(排ガス温度190~210℃、負荷2/8)における排ガスに含まれる白煙(パティキュレート)の濃度を示したものである。図5から明らかなように、実施例の装置は比較例の装置に比べて、排ガスに含まれる白煙の濃度を51%も有意的に低減した。

【0019】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化触媒装置によれば、低温度域(250~300℃)においても、HCを有意的に除去できる。また、本発明の排ガス浄化触媒装置によれば、排気ガスの流速が速いため、酸化触媒に排ガスが接触する時間が短くなり、SO<sub>2</sub>は酸化反応する間もなく酸化触媒中を通過するため、300℃を超える高温度域においても、SO<sub>3</sub>及び硫酸ミストの生成を抑制することができる。その結果として、定常運転下を含む広い温度域にわたって、白煙(パティキュレート)、HCの排出を抑制できる。

【0020】本発明の排ガス浄化装置をシリンダーヘッドの排気口及び/又は排気マニホールドに配設すると共に、排ガスの下流側の排気路上に、三元触媒又は還元触媒を含む排ガス浄化触媒装置を配設することにより、特に、ディーゼルエンジンからの排ガスの浄化を上首尾に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一つの形態である、シリンダーヘッドの排気バルブに、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設け、且つ、排気マニホールドに、金属基体にセラミックスを被覆してなる担体に貴金属を担持させた構成の酸化触媒を設けた例を示す。

【図2】図1で示した金属基体がハニカム状の場合の構成要素(基材と波形材)の組み合わせの態様を概略的に示す。

【図3】図2の構成要素が固着された後の態様を概略的に示す。

【図4】実施例と比較例の装置を使用したときの、HC(炭化水素)の低減率を示す。

【図5】実施例と比較例の装置を使用したときの、排ガスに含まれる白煙(パティキュレート)の濃度を示す。

【符号の説明】

1：基材 2：波形材 3：触媒の活性成分

4：排気口 5：排気マニホールド 6：溶接接

合点

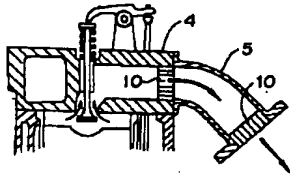
7: シリンダーヘッドの排気バルブ

8: 排気マニホ

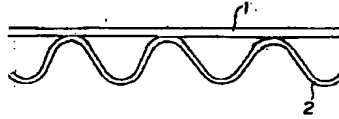
ールド

10: 金属基体

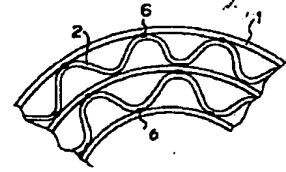
【図1】



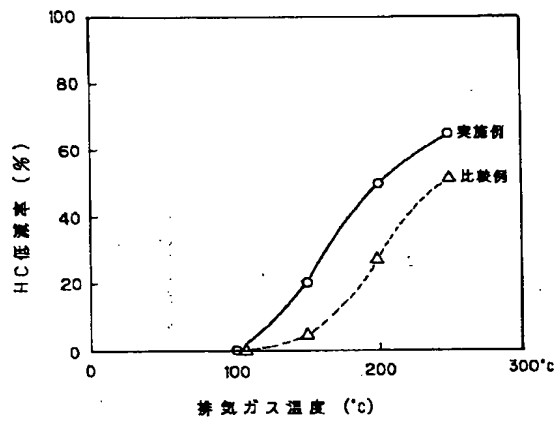
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

